

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05262816 A**

(43) Date of publication of application: **12.10.93**

(51) Int. Cl

**C08F 4/44
B01J 31/00
C08J 3/24
C09D 7/12
C09J 11/06**

(21) Application number: **04091986**

(22) Date of filing: **18.03.92**

(71) Applicant: **NIPPON OIL & FATS CO LTD**

(72) Inventor: **ISHIDOYA MASAHIRO
SHIBAMOTO KENJI
OGURA KUNIYOSHI**

(54) **THERMALLY LATENT ORGANOMETALLIC
CATALYST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title catalyst useful for obtaining a thermosetting composition which can give a cured product excellent in chemical properties, physical properties and weathering resistance, etc., at a relatively low temperature, has good storage stability and can be used as a one-pack type.

CONSTITUTION: The title catalyst comprises a complex

of an electron-donating compound free from active hydrogen with an organometallic compound composed of a metal atom selected among Mg, Al, Ca, Sn and Pb or the transition metal atoms of groups 3A to 7A, 8, 1B and 2B of the further to sixth periods of the long-form periodic table and at least one kind of 1-6 organic groups bonded thereto and selected from among 1-20 C alkyl, aryl, alkoxy, acyloxy and carbonyl adjacent to active methylene.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262816

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 4/44	M E Y	7167-4C		
B 01 J 31/00		7821-4G		
C 08 J 3/24		9268-4F		
C 09 D 7/12	P S L	7211-4J		
C 09 J 11/06	J B B	7415-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-91986	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)3月18日	(72) 発明者	石戸谷 昌洋 神奈川県鎌倉市梶原2丁目26-6, 305
		(72) 発明者	芝本 健二 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町2130 スカ イハイツ202号
		(72) 発明者	小倉 邦義 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町123-1 保土ヶ谷駅前ハイツ2-204
		(74) 代理人	弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 熱潜在性有機金属触媒

(57) 【要約】

【構成】 (A) 活性水素を有さない電子供与性化合物と
(B) Mg、Al、Ca、Sn、Pb又は長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属原子から選ばれる金属原子に炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、又は活性メチレン基に隣接したカルボニル基から選ばれる1種又は2種以上の有機基を1~6結合している有機金属化合物との錯体から成る熱潜在性有機金属触媒。

【効果】 比較的低い温度において、化学性能、物理性能、さらには耐候性などに優れる硬化物を与え、かつ良好な貯蔵安定性を有し、一液型として利用可能な熱硬化性組成物を得るのに有用な熱潜在性有機金属触媒として用いる事ができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基性物質と有機金属化合物との錯体から成る熱潜在性有機金属触媒において、有機金属化合物が、一般式〔1〕



(式中のR¹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシリオキシ基、又は活性メチレン基に隣接したカルボニル基から選ばれる1種又は2種以上の有機基、MはMg、Al、Ca、Sn、Pb又は長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属原子、nは1～6の整数である)で表されるものであり、かつ塩基性物質が活性水素を有さない電子供与性化合物である熱潜在性有機金属触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な熱潜在性有機金属触媒、さらに詳しくは、例えば塗料、インク、接着剤、成形品などに有用な熱硬化性組成物に好適に用いられる熱潜在性有機金属触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機金属化合物が配位重合触媒として、開環重合、付加重合、縮重合反応において活性を示すことは知られており例えばシラノール基やアルコキシラン基の縮合反応、エポキシ基やビニルエーテル基の重合反応、カルボキシル基やアミノ基とエポキシ基との付加反応などを利用した熱硬化性組成物において有用な触媒となることは公知であり、塗料、インク、接着剤、あるいはプラスチック成形品などの分野において広く利用されている。このような有機金属化合物として、例えばオクチル酸スズがカルボキシル基とエポキシ基との付加反応を応用した熱硬化性組成物において有用な触媒となることが示されている(米国特許第4261871号明細書)。しかしながら、有機金属化合物を前記反応に応用した熱硬化性組成物においては、低温時の硬化性が促進される反面、該組成物が貯蔵中にゲル化を起こしたり、可使時間が短くなるなどの欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、比較的低い温度において、化学性能、物理性能、さらには耐候性などに優れる硬化物を与える、かつ良好な貯蔵安定性を有し、一液型として利用可能な熱硬化性組成物を得るのに有用な熱潜在性有機金属触媒を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、活性水素を有さない電子供与性化合物と特定の有機金属化合物との錯体から成る熱潜在性有機金属触媒により、その目的を達成しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を

完成するに至った。すなわち、本発明は、塩基性物質と有機金属化合物との錯体から成る熱潜在性有機金属触媒において、有機金属化合物が、一般式〔1〕



(式中のR¹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシリオキシ基、又は活性メチレン基に隣接したカルボニル基から選ばれる1種又は2種以上の有機基、MはMg、Al、Ca、Sn、Pb又は長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属原子、nは1～6の整数である)で表されるものであり、かつ塩基性物質が活性水素を有さない電子供与性化合物である熱潜在性有機金属触媒を提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

【0005】 本発明の熱潜在性有機金属触媒において用いられる有機金属化合物は、一般式〔1〕



(式中のR¹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシリオキシ基、又は活性メチレン基に隣接したカルボニル基から選ばれる1種又は2種以上の有機基、MはMg、Al、Ca、Sn、Pb又は長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属原子、nは1～6の整数である)で表される化合物である。この式中、R¹の好ましいものとしてはアルキル基であり、Mの好ましいものとしてはCa、Sn、Pb、Zn、Coである。

【0006】 このような有機金属化合物の具体例としては、例えばアルミニウムアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジブチルスズアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズエステルマレート、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛などが挙げられ、好ましくはジブチルスズアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズエステルマレート、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛などが挙げられる。これらの有機金属化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

【0007】一方、本発明の熱潜在性触媒において用いられる、活性水素を有さない電子供与性化合物としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド系化合物、ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド系化合物、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系化合物、ジメチルスルフィドのようなチオエーテル系化合物、リン酸トリメチルやリン酸トリエチルおよびリン酸トリブチルのようなリン酸エステル系化合物、トリメチルホウ酸のようなホウ酸エステル系化合物、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなカルボン酸エステル系化合物、炭酸エチレンのような炭酸エステル系化合物、トリエチルアミン、ビリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルビロリジン、N-メチルビペリジン、N-メチルイミダゾールなどの各種3級アミン化合物、あるいはトリブチルホスフィンのようなトリアルキルホスフィン系化合物などが挙げられる。これらの活性水素を有さない電子供与性化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】本発明の熱潜在性有機金属触媒は前記活性水素を有さない電子供与性化合物と前記有機金属化合物との錯体から成るものであって、該有機金属化合物の空の軌道に対する活性水素を有しない電子供与性化合物のモル比は0.1～4の範囲にあるのが好ましく、特に0.5～2の範囲にあるのが好ましい。このモル比が0.1未満では貯蔵時に有機金属化合物の触媒活性を十分に抑制することができないおそれがあるし、4を超えると加熱時に触媒活性を發揮しにくくなる傾向がみられる。前記活性水素を有さない電子供与性化合物と前記有機金属化合物は、例えば適当な溶媒中であらかじめ混合して錯体化し、熱潜在性有機金属触媒としても良いし、あるいは熱硬化性組成物などの反応性組成物中に別々に添加して混合することにより錯体化し、熱潜在性有機金属触媒としてもよい。

【0009】本発明の熱潜在性有機金属触媒は、有機金属化合物が触媒活性を示す開環重合、付加重合および縮*

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチラー

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート 224.0重量部

ドデシルベンゼンスルホン酸

130.0重量部

0.3重量部

なお、ガスクロマトグラフィーにより求めた有効分含有量は98.6wt%であった。

【0012】(2) 化合物B-1～B-3溶液の製造
温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、それぞれ初期仕込み溶剤(キシレン)40.0重量部を仕込み、攪拌下で加熱し、100℃を保つ。次に100℃の温度で、第1表記載の組成の単量体及び重合開始剤混合物(滴下成分)を2時間かけて滴

*重合反応に利用できる。このような反応としては、例えばシラノール基やアルコキシラン基の縮合反応、エポキシ基やビニルエーテル基の開環重合反応、カルボキシル基、アミノ基、1-アルコキシエステルなどとエポキシ基との付加反応などが挙げられる。本発明の熱潜在性触媒は、このような反応を利用した熱硬化性組成物において、その硬化時には硬化反応を促進し、硬化物に良好な化学性能及び物理性能を付与するとともに、その貯蔵時には長期にわたる安定性を実現する成分であり、該触媒が触媒活性を示す温度としては60℃以上が望ましい。この温度が60℃未満である場合、それを添加した熱硬化性組成物は貯蔵中に増粘したりゲル化するなど、好ましくない事態を招来するおそれがある。

【0010】さらに、本発明の熱潜在性触媒は前記熱硬化性組成物に1種配合してもよいし、2種以上を組み合わせて配合してもよく、またその配合量は、該組成物の総固体分量100重量部当たり、通常0.01～1.0重量部の範囲、好ましくは0.02～5の範囲で選ばれる。本発明の熱潜在性有機金属触媒を添加した場合、前記反応を応用した熱硬化性組成物が硬化に要する温度及び時間については、反応の種類、熱潜在性有機金属触媒の種類などにより異なるが、通常60～200℃の範囲の温度で、2分ないし1時間程度加熱することにより、硬化が完了する。本発明の熱潜在性有機金属触媒は、熱硬化性組成物中に、あるいは着色顔料、フィラー、溶剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが必要に応じて配合された熱硬化性組成物中に添加して、塗料、インク、接着剤、成形品などに用いることができる。

【0011】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1～3 化合物B-1～B-3溶液の製造

(1) 単量体C-1の製造

栓付きフラスコ中に下記成分を仕込み、室温で24時間攪拌することにより目的物であるビニルエーテル基含有メタクリレートC-1を得た。

130.0重量部

...

下ロートより等速滴下した。滴下終了後、100℃の温度を1時間保ち、第1表記載の組成の重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに100℃の温度を2時間保ったところで反応を終了し、それぞれ第1表記載の特性を有する化合物B-1～B-3溶液を得た。

【0013】

【表1】

第1表

		製造例1	製造例2	製造例3
化合物の種類		B-1	B-2	B-3
キシレン	(重量部)	40.00	40.00	40.00
滴下成分 (重量部)	单量体C-1	35.90	-	-
	メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	-	16.60	-
	グリシジルメタクリレート	-	-	28.40
	n-ブチルメタクリレート	20.00	20.00	20.00
	メチルメタクリレート	19.20	51.19	27.70
	2-エチルヘキシルアクリレート	25.40	12.21	23.90
	酢酸n-ブチル	53.50	54.00	54.00
追加触媒 (重量部)	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.00	2.00	2.00
	酢酸n-ブチル	3.80	3.80	3.80
特性	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.20	0.20	0.20
	不揮発分 ¹⁾ (wt%)	50.7	50.5	50.8
	粘度 ²⁾ (25°C)	0	P-Q	S

【0014】注

1) 不揮発分測定条件

50°C、0.1mmHgで3時間

2) 粘度: ガードナー粘度 (25°C)

[JIS K-5400(1990)4.5.1 ガードナー型泡粘度計法による]

【0015】製造例4 化合物B-4溶液の製造

(1) ポリカルボン酸の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つロフラスコに下記成分を仕込み、攪拌下で加熱し120℃に昇温した。

ベンタエリスリトール 136.0重量部 *

前記(1)のポリカルボン酸化合物溶液 336.7重量部

イソブチルビニルエーテル 120.2重量部

3.5wt%塩酸 0.2重量部

メチルイソブチルケトン 46.3重量部

混合物の酸価が12以下となったところで反応を終了し、放冷後分液ロートに生成物を移した。得られた生成物は、分液ロート中で10wt%炭酸ナトリウム水溶液100重量部でアルカリ洗浄後、洗浄液のpHが7以下にな

* メチルイソブチルケトン 538.7重量部

次いで、120°Cを保ちながらメチルヘキサヒドロフタル酸無水物672.0重量部を2時間かけて滴下し、混合物の酸価(ピリジン/水重量比=9/1混合液で約50重量倍に希釈し、90°Cで30分間加熱処理した溶液を水酸化カリウム標準溶液で滴定)が、170以下になるまで加熱攪拌を継続することによって、4官能ポリカルボン酸化合物溶液を得た。

【0016】(2) 化合物B-4溶液の製造

前記の方法で得られたポリカルボン酸化合物溶液を用いて、前記と同様のフラスコ中に下記組成の混合物を仕込み、50°Cを保ちながら攪拌した。

るまで300重量部の脱イオン水で水洗を繰り返した。

その後、有機層中にモレキュラーシープ4A1/16

【和光純薬(株) 製、商品名】を加え、室温で3日間乾燥することによって、不揮発分6.0wt%、ガードナー粘

度E-F(25°C)の化合物B-4溶液を得た。

【0017】実施例1~4
試験管中に、それぞれメチルイソブチルケトン/酢酸エチル(重量比1/1)混合溶媒50.0重量部を仕込み、これにそれぞれ第2表の組成となるように各化合物*

*を攪拌しながら混合した。その後試験管を3時間静置することにより、熱潜在性有機金属触媒A-1~A-4の50wt%溶液を得た。

【0018】

【表2】

熱潜在性有機金属触媒の種類		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合割合 (重量部)	オクチル酸亜鉛	A-1 -	38.8	40.9	-
	ジブチルスズジラウレート	-	-	-	44.5
	ビリジン	8.1	-	-	-
	N-メチルモルホリン	-	11.2	-	-
	ジメチルスルホキシド	-	-	9.1	5.5
	メチルイソブチルケトン	25.0	25.0	25.0	25.0
	酢酸エチル	25.0	25.0	25.0	25.0

【0019】熱硬化性組成物への応用

応用例1~4

第3表の組成の原料を混合し、シンナー(キシレン/酢酸n-ブチル=8/2重量比)で1ボイズ(フルックフィールド型粘度計による20°Cでの測定値)に希釈して熱硬化性組成物とした。得られた各組成物を30°Cで30日間密封貯蔵後、再び粘度測定したところ、それぞれ

第3表に示すように、ほとんど粘度増加が認められず、 50 【0020】

優れた貯蔵安定性を示した。また、同様の組成物をブリキ板上に流し塗りし、120°Cで30分間焼付け硬化膜を作成した。得られた各硬化膜の膜厚が30μmの部位についてヌープ硬度【(株)島津製作所製のM型微小硬度計による20°Cでの測定値、ASTM D-1474】を測定したところ、それぞれ第3表に示すように優れた硬度を示した。

【表3】

第3表

		応用例1	応用例2	応用例3	応用例4
配合割合 (重量部)	化合物B-1 ビニルエーテル基	100	-	-	-
	化合物B-2 アルコキシシラン基	-	100	-	-
	化合物B-3 エポキシ基	-	-	100	100
	化合物B-4 1-アルコキシエステル	-	-	-	50.0
	触媒A-1	-	-	1.5	-
	触媒A-2	1.4	-	-	-
	触媒A-3	-	-	-	2.1
	触媒A-4	-	2.2	-	-
	キシレン	4.0	5.0	6.0	3.0
	酢酸n-ブチル	1.0	1.3	1.5	0.8
貯蔵安定性 (30°C)	初期粘度 (ポイズ)	1.0	1.0	1.0	1.0
	30日後粘度(ポイズ)	1.1	1.2	1.2	1.3
ヌープ硬度		8.9	10.1	9.9	11.5

【0021】比較応用例1~4

第4表の組成の原料を用いて、熱硬化性組成物を作成し、応用例1~4と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、有機金属化合物がなんら熱潜在化されていない

ため、経時に著しく粘度増加し、最終的にはそれぞれ第4表に示すような日数でゲル化した。

【0022】

【表4】

第4表

		比較応用例			
		1	2	3	4
配合割合 (重量部)	化合物B-1 ビニルエーテル基	100	-	-	-
	化合物B-2 アルコキシラン基	-	100	-	-
	化合物B-3 エポキシ基	-	-	100	100
	化合物B-4 1-アルコキシエスチル	-	-	-	50.0
	オクチル酸亜鉛	0.5	-	-	0.9
	ジブチルスズジラウレート	-	1.0	-	-
	オクチル酸スズ	-	-	0.6	-
	キシレン	4.0	5.0	6.0	3.0
貯蔵安定性 (30℃)	初期粘度 (ポイズ)	1.0	1.0	1.0	1.0
	ゲル化するまでの日数	13	6	11	7

【0023】比較応用例5～8 どの硬度は得られなかった。

第5表の組成の原料を混合し、応用例1～4と同様にし 30 【0024】

て硬化膜を作成したところ、触媒が存在していないた

め、すべての組成物においてヌープ硬度が測定できるほ

【表5】

第5表

配合割合 (重量部)		比較応用例			
		5	6	7	8
	化合物B-1 ビニルエーテル基	100	-	-	-
	化合物B-2 アルコキシラン基	-	100	-	-
	化合物B-3 エポキシ基	-	-	100	100
	化合物B-4 1-アルコキシエステル	-	-	-	50.0
	キシレン	4.0	5.0	6.0	3.0
	酢酸n-ブチル	1.0	1.3	1.5	0.8
ヌープ硬度		未硬化	未硬化	未硬化	未硬化

【0025】

【発明の効果】本発明の熱潜在性有機金属触媒は、比較的低い温度において、化学性能、物理性能、さらには耐候性などに優れる硬化物を与え、かつ良好な貯蔵安定性

を有し、一液型として利用可能な熱硬化性組成物を与えることができ、該組成物は、例えば塗料、インク、接着剤、成形品などに好適に用いられる。